

УДК 666.31

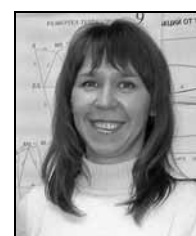
## ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ И САМОАРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ — ЗАЛОГ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОГНЕУПОРОВ

© Д-р техн. наук Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, И.Ю. Шутеева, О.Н. Борисенко, Е.Е. Старолат, Л.А. Анголенко, М.А. Чиркина, М.А. Куценко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина



**Семченко Г.Д.**  
профессор, зав. кафедрой технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей



**Опрышко И.Н.**  
младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей



**Шутеева И.Ю.**  
младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей



**Анголенко Л.А.**  
младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей

*Показан механизм синтеза наночастиц  $\beta$ -SiC в процессе механоактивации порошков алкоксидом кремния и при термообработке гелей из него. Представлены результаты повышения качества материалов путем синтеза в керамических матрицах наночастиц и нитевидных кристаллов  $\beta$ -SiC и  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при использовании модифицированных алкоксидом кремния порошков тугоплавких соединений и связующих.*

*Synthesis mechanism of  $\beta$ -SiC nanoparticles during mechanical activation of powders with silicon alkoxide and during heat treatment of gels made therefrom has been shown. Results of increasing the strength of materials by synthesizing in ceramic matrices nanoparticles and  $\beta$ -SiC,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers by using powders of high-melting compounds modified with silicon alkoxide and binders are presented.*

В современных технологических процессах новейших технологий науки и техники, особенно высокотемпературных, огромную роль играют не только высокие физико-механические свойства керамических материалов, но и их фазовый состав и структура. В зависимости от требований эксплуатации керамики и огнеупоры должны иметь повышенную трещиностойкость и термостойкость, шлако- и металлоустойчивость, высокую стойкость к окислению и действию других корродиентов. Качество керамики и огнеупоров зависит от соотношения «состав—структура—свойства» материала.

Направленное регулирование фазового состава материалов, особенно в связующей части между зернами наполнителя, чаще всего осуществляется с помощью использования модификаторов и связующих, слагающие компоненты которых являются источниками элементов, необходимых для синтеза заданных фаз. Физико-химические превращения, происходящие в процессе механоактивации порошков, термообработки изделий и их службы, должны приводить к желаемому результату. Целенаправленное создание межзеренных границ из

синтезирующихся фаз заданного состава позволяет конструировать структуры керамических материалов с повышенной трещиностойкостью и термостойкостью. Особые возможности перед материаловедомы для синтеза заданных фаз открываются при сочетании методов растворной и коллоидной технологии, золь-гель процесса и механохимических воздействий.

Карбид кремния отличается такими свойствами как высокие плотность, прочность, термостойкость, низкий коэффициент термического линейного расширения, высокие шлако- и металлоустойчивость, что позволяет использовать его в различных отраслях промышленности — металлургической, химической, машиностроительной и т. д.

Именно присутствие в составе конструкционных материалов и огнеупоров карбида кремния приводит к повышению их физико-механических свойств.

Чаще считают, что синтез карбида кремния происходит при очень высоких температурах (более 1650—2200 °С). Однако термодинамическими исследованиями системы Si—O<sub>2</sub>—C и на практике уже достаточно давно установлено, что

возможен низкотемпературный синтез  $\beta$ -SiC из элементоорганических веществ в процессе механоактивации при модифицировании порошков и термообработке гелей из них.

Основными способами получения карбида кремния являются синтез из элементов, взаимодействие кремнезема с углеродом, синтез из растворов-расплавов, осаждение из газовой фазы [1–4]. В системе Si–O<sub>2</sub>–C состав газовой среды зависит от парциальной доли кислорода в системе, так как именно от этого зависит соотношение в системе парциальных давлений газов CO, CO<sub>2</sub>, SiO и O<sub>2</sub> в ней [5–10].

При изменении состава газовой среды изменяется как вид диаграмм состояния системы Si–O<sub>2</sub>–C, так и триангуляция концентрационного треугольника Si–O<sub>2</sub>–C. Изменение триангуляции концентрационного треугольника характеризует изменение процесса взаимодействия между компонентами в системе Si–O<sub>2</sub>–C. При изменении  $P_{CO}/P_{CO_2}$ ,  $P_{CO}/P_{SiO}$  и парциальных давлений  $P_{CO}$ ,  $P_{CO_2}$  и  $P_{SiO}$  изменяется вид диаграммы Si–O<sub>2</sub>–C и концентрационных треугольников Si–O<sub>2</sub>–C [6], что подтверждает разную химическую природу синтеза SiC.

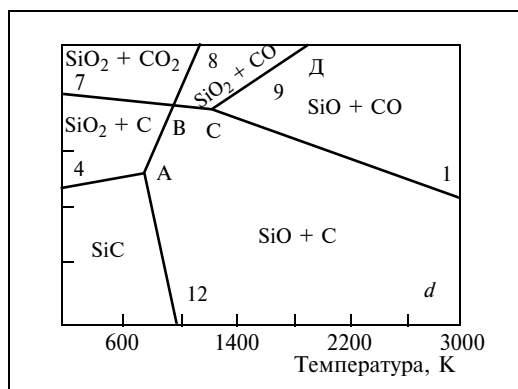
При исследовании более 100 диаграмм Si–O<sub>2</sub>–C установлено, что для низкотемпературного синтеза SiC наибольший интерес представляют диаграммы состояния системы Si–O<sub>2</sub>–C, в которых при весьма малых количествах SiO (от  $10^{-6}$  до  $10^{-19}$ ), т.е. когда его парциальная доля значительно меньше  $10^{-2}$ , соотношение парциальных долей CO и CO<sub>2</sub> изменяется в широких пределах (рис. 1). Температурные интервалы существования SiO<sub>2</sub> и C и SiO и C зависят от состава газовой среды в системе Si–O<sub>2</sub>–C. Как показывают термодина-

мические исследования, ниже температуры 1700 К синтез SiC возможен из SiO<sub>2</sub> и C независимо от состава газовой среды. Через промежуточное образование SiO, CO и CO<sub>2</sub> возможен как высокотемпературный, так и низкотемпературный синтез SiC. При снижении  $P_{SiO}$  область сосуществования SiO и C увеличивается, и начало реакции синтеза SiC смещается в область значительно более низких температур, особенно при парциальном давлении  $P_{SiO}$  менее  $10^{-6}$  ат. При значении  $P_{SiO} = 10^{-6}$  ат температура синтеза SiC из монооксида кремния и углерода составляет 1400 К и ниже, при  $P_{SiO} = 10^{-12}$  ат температура синтеза снижается до 1000 К, а при  $P_{SiO} = 10^{-19}$  ат уже до 760 К. Эти физико-химические взаимодействия подтверждаются построенными диаграммами состояния системы Si–O<sub>2</sub>–C и вытекают из триангуляции концентрационного треугольника Si–O<sub>2</sub>–C. Именно преобладание в составе газовой среды CO над CO<sub>2</sub> ( $P_{CO}/P_{CO_2} = 7 : 3$  и выше) обеспечивает снижение температуры синтеза SiC на 200–1000 К, особенно при значениях  $P_{SiO}$  менее  $10^{-8}$ .

Для синтеза наночастиц SiC важно снижение размера частиц углерода, которые являются подложкой для паров SiO при синтезе  $\beta$ -SiC из газовой фазы, для повышения выхода SiC — создание комплексных связующих на основе кремнийорганических веществ, наполненных углеродсодержащими компонентами, или же углеродсодержащих связующих, модифицированных кремнийорганическими веществами [7, 8, 11–13], что способствует более равномерному распределению взаимодействующих компонентов при синтезе и созданию более благоприятных условий для синтеза наноразмерных частиц  $\beta$ -SiC или нитевидных кристаллов [7, 8, 14].

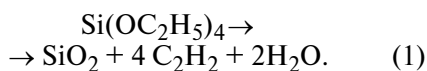
Предлагаемые технологии основаны на золь-гель процессе, способности компонентов золь-гель процесса образовывать различные комплексы с равномерно распределенными на атомарном или молекулярном уровне компонентами, что резко снижает температуру синтеза заданных фаз. Используя специально разработанные приемы для повышения выхода  $\beta$ -SiC при использовании модифицированных порошков и/или различных золь-гель связующих были созданы технологии конструкционных материалов

**Рис. 1.**  
Диаграмма состояния системы Si–O<sub>2</sub>–C при  $P_{SiO} = 10^{-19}$  атм.

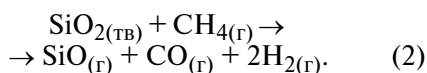


на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с повышенной трещиностойкостью, термостойких корундографитовых и магнезиальноуглеродистых огнеупоров с повышенной шлако- и металлоустойчивостью, покрытий для защиты графита от окисления при температурах выше 1873 К, разрабатываются способы заполнения пор углеродграфитовых плотных материалов нитевидными кристаллами β-SiC α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Общей теоретической основой всех этих технологий является термодинамический расчет синтеза SiC в системе Si—O<sub>2</sub>—C. Химическая природа реакций синтеза β-SiC в газовой фазе из элементоорганического вещества — алкоксида кремния и гелей на его основе в результате механоактивации и термообработки геля — состоит в следующем.

В процессе механоактивации при измельчении огнеупорных наполнителей с алкоксидом кремния последний подвергается влиянию высоких температур и давлений, которые возникают в локальных местах [7, 16]. В результате пиролиза [17] алкоксида кремния в точках соударения мелющих тел образуется аморфный кремнезем по реакции:

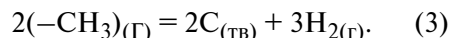


Учитывая то, что в области «магма-плазмы» оказывается не весь алкоксид кремния, который распределен по всей поверхности наполнителя, часть его попадает внутрь микротрещин. Выделившаяся при пиролизе вода вступает в реакцию гидролиза с алкоксидом кремния, находящимся в трещинах и внутри агрегатов измельчаемого наполнителя (корунда, карборунда, графита и др.). В результате гидролиза алкоксида кремния образуется золь, переходящих в микрообъемах в процессе измельчения в гель. Наблюдающееся в микрообъемах повышение температур при измельчении механоактивирует дальнейшие превращения продуктов реакции (1) пиролиза, что приводит к восстановлению ультрадисперсного кремнезема до SiO:



В результате, в области «магма-плазмы» скапливаются компоненты, необходимые для синтеза SiC. Восстановительная среда в микрообъемах (CO, H<sub>2</sub>), локальная температура до 1100 К и повышенное давление интенсифицируют низкотемпературный синтез SiC. Следовательно, при механоак-

тивации порошков алкоксидом кремния создаются условия и происходят процессы, схожие с таковыми при термообработке гелей при синтезе SiC. Взаимодействие компонентов при синтезе возможно двумя путями. Самым ярким процессом при термообработке гелей является образование клатратов радикала (—CH<sub>3</sub>) из этильных и этоксильных групп, являющихся источником углерода для синтеза SiC, в SiO<sub>2</sub>, не приводящее к нарушениям гомогенности кристаллической решетки хозяина — ультрадисперсного кристобалита, в который превращается SiO<sub>2</sub> геля при его термообработке, так как радикалы (CH<sub>3</sub>) располагаются в полостях кристаллической решетки кристобалита. При температурах 913—1023 К в гелевых кластерах происходит рекомбинация радикалов групп (—CH<sub>3</sub>) на компоненты C и H<sub>2</sub> по реакции:



Создавшаяся внутри участка гелевого кластера, сколапсировавшегося в результате термообработки, восстановительная среда приводит к образованию SiO, что способствует синтезу β-SiC при температуре 1033 К и на кривых ДТА сопровождается экзоэффектом (рис. 2).

Компоненты H<sub>2</sub> и углерод при взаимодействии могут образовывать метан, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> превращается в метан. Присутствие метана и водорода приводит к восстановлению ультрадисперсного кремнезема:

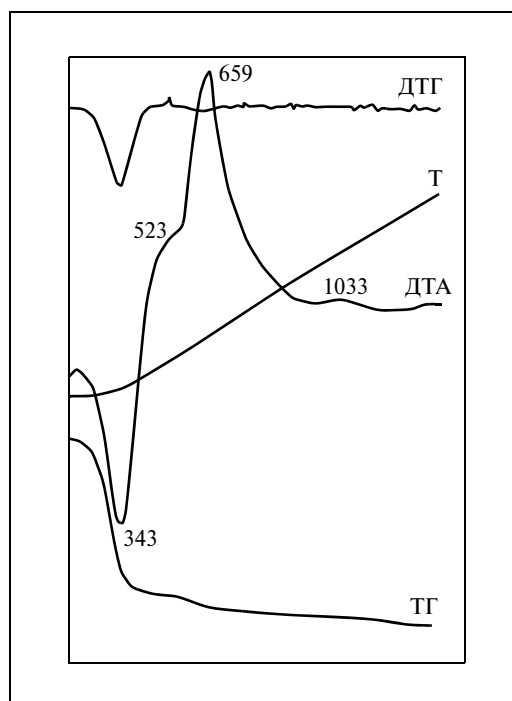
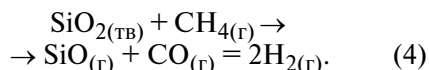
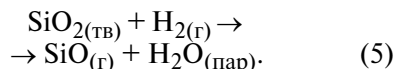


Рис. 2.  
Дериватограмма геля.  
Скорость нагревания  
10 град/мин

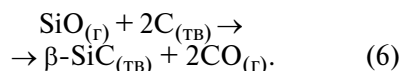


Образование монооксида кремния параллельно происходит по реакции:



Далее происходит синтез зародыша SiC, размер которого зависит от размера подложки для паров монооксида кремния. А так как в этом случае в твердофазную реакцию вступает атомарный углерод, то размеры кристаллов синтезирующегося карбида кремния настолько малы, что практически не идентифицируются петрографически. Синтез наноразмерного SiC идентифицирован рентгенографически при выполнении исследований РФА «in siti» при нагревании геля (рис. 3).

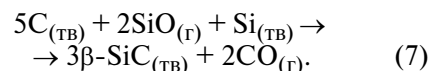
Реакция синтеза наноразмерного  $\beta$ -SiC при термообработке геля происходит по реакции:



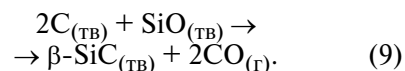
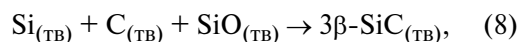
Синтез  $\beta$ -SiC при низких температурах подтверждает создание в микрообъемах необходимой газовой среды. Вышеуказанный процесс синтеза SiC осуществляется в процессе механоактивации алкоксида кремния при модифицировании этим элементоорганическим веществом огнеупорных наполнителей для изготовления покрытий и конструкционных материалов и при термообработке масс на основе различных огнеупорных наполнителей и золь-гель связующих.

В корундографитовых огнеупорах, где процесс восстановления ультрадис-

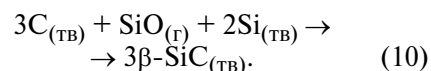
персного кремнезема золь-гель связующего идет более глубоко [11], синтез  $\beta$ -SiC из этого связующего в присутствии порошка кремния в шихте осуществляется до температуры 1273 К по реакции:



Образование  $\beta$ -SiC при температуре 1273 К в корундовых огнеупорах на пек-этилсиликатной связке осуществляется как из компонентов комбинированного связующего пек — этилсиликатный гидролизат, так и при взаимодействии оболочек графитовых чешуек с гелем [18], при более высоких температурах синтез SiC в этих огнеупорах осуществляется при взаимодействии углерода геля и графита как с парами SiO, так и SiO<sub>2</sub>. При этом синтез осуществляется по реакциям:



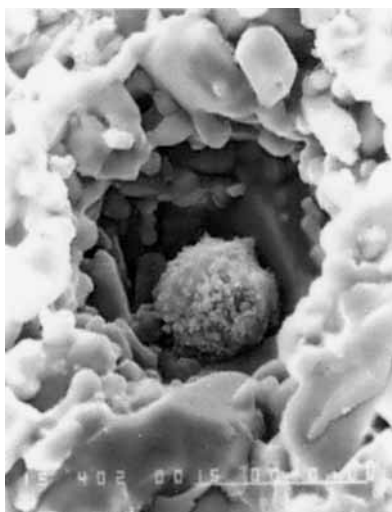
В результате в графитсодержащих огнеупорах на этилсиликатной связке происходит синтез наночастиц  $\beta$ -SiC по суммарной реакции:



Наличие расплава кремния в массах способствует синтезу  $\beta$ -SiC в виде нитевидных кристаллов, которые самоармируют матрицу между зернами наполнителя и, в зависимости от состава и способов получения материала, позволяет создавать слоистые термостойкие структуры или уплотненные трещиностойкие структуры за счет заполнения одиночных сферических пор наноразмерными частицами и нитевидными кристаллами SiC. При введении специальных добавок или обжиге в азотной среде можно наряду с карбидом кремния синтезировать и другие заданные фазы, такие как  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, B<sub>4</sub>C и т. д.

Состав среды при термообработке влияет на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и стойкость этих материалов при эксплуатации. Это обусловлено не только взаимодействием в твердой фазе, но и карботермическим восстановлением кремнезема золь-гель связующего и образованием клатратов углерода в гелевой кластерной системе при механоактивации наполнителей и термообра-

**Рис. 3.**  
Новообразование  $\beta$ -SiO и  $\alpha$ -SiO в порах литой нитридкремневой керамики



ботке изделий, что инициирует синтез  $\beta$ -SiC и других фаз, таких как, например, оксинитрид кремния или  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Если обжиг изделий осуществляется в восстановительной среде или на воздухе, то на поверхности порошка образуется оксинитрид кремния и нитевидные кристаллы  $\beta$ -SiC, при обжиге в азотной среде — оксинитрид кремния, волокна  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также композиция  $\beta$ -SiC- $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из волокон наночастиц  $\beta$ -SiC и волокон  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При этом установлено, что в горячепрессованных (ГП) нитридокремниевых изделиях сферические образования смеси наноразмерных частиц и волокон  $\beta$ -SiC- $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> наблюдаются (рис. 3) между зернами ультрадисперсных зерен  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а в гидростатически обжатых (ГСО) литых нитридокремниевых материалах на модифицированной этилсиликатной связке — в порах [18].

Использование разработанных диаграмм состояния системы Si—O<sub>2</sub>—C [7, 8] и теоретических разработок различных технологий с применением золь-гель процесса в них дало возможность разработать материалы с повышенными физико-механическими характеристиками, в т. ч. с повышенной термостойкостью и трещиностойкостью за счет самоармирования керамических матриц наночастицами или нитевидными кристаллами.

Так, разработаны и опробованы технологии конструкционных материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Предел прочности при изгибе ГП SiC материалов на основе модифицированных алкоксидом кремния порошков SiC составлял более 650 МПа, трещиностойкость — 6,5 МПа м<sup>1/2</sup>, ГП Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — K<sub>1c</sub> до 7,9 МПа. Структура ГП SiC изделий на основе модифицированных порошков SiC алкоксидом кремния отличалась отсутствием прослоек из силикатных расплавов, особенностью структуры являлось армирование плотной структуры  $\alpha$ -SiC бугорками из наноразмерных частиц  $\beta$ -SiC размером 30–80 нм [19]. Изделия сложной конфигурации на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, отлитые из тиксотропных масс на комбинированной этилсиликатной связке, имели трещиностойкость в пределах 5,8–6,1 МПа м<sup>1/2</sup> при пределе прочности при изгибе 470 МПа [19], на основе электрокорунда K<sub>1c</sub> составляет 3,8–4,1 МПа м<sup>1/2</sup>.

Корундографитовые огнеупоры на пекоэтилсиликатной связке, в структуре

которых наблюдается слоистость при синтезе из компонентов связки и добавок не только  $\beta$ -SiC, в т. ч. в виде нитевидных кристаллов, но и BN, B<sub>4</sub>C и муллита [8, 11, 12]. Предел прочности при изгибе корундографитовых огнеупоров на пекоэтилсиликатной связке более чем вдвое превышал показатель этих огнеупоров на глинистой связке и стойкость к шлаку и металлу, комбинированной связке на основе этилсиликатной добавки изделия имеют очень высокую шлакоустойчивость.

У магнезиальноуглеродистых огнеупоров при использовании элементов золь-гель технологии для модифицирования разных компонентов шихты, в т. ч. фенолформальдегидных смол, достигнуто повышение прочностных характеристик после 10-часовой термообработки при температуре 180–200 °C в 3–4 раза, в службе при температуре 1000 °C синтезируется  $\beta$ -SiC, который, армируя структуру магнезиальноуглеродистых огнеупоров наноразмерными частицами, снижает их окисление, так как SiC является антиокислителем.

Благодаря использованию упрочняющих пропиток золь-гель гидролизатами и нанесению стойких при высоких температурах самотвердеющих корундовых покрытий на основе модифицированных порошков и золь-гель связующих достигнуто повышение стойкости графитовых изделий при высоких температурах как в эндо-газе, так и среде воздуха [15].

Таким образом, использование алкоксида кремния как в виде самостоятельного источника компонентов для синтеза  $\beta$ -SiC, так и в виде гидролизованных растворов, т. е. золь-гель связующих, обеспечивает низкотемпературный синтез наноразмерных частиц  $\beta$ -SiC как в процессе механоактивации, так и при термообработке, что гарантирует самоармирование керамических матриц, положительно влияющее на физико-механические свойства материалов, в первую очередь, повышая прочностные характеристики и их трещиностойкость и термостойкость, а также стойкость изделий к окислению, к действию металлов и шлаков.

Именно изучение физико-химических процессов, происходящих в результате механоактивации и при термообработке алкоксида кремния и гелей на его основе, позволило не только подтвердить возможность низкотемпературного синтеза SiC, но и целенаправ-

ленно регулировать взаимозависимость «состав—структура—свойства» при создании керамических материалов с заданными свойствами.

Использование модифицированных порошков тугоплавких наполнителей и золь-гель композиций дает возможность синтезировать высокопрочные керамические и огнеупорные материалы с повышенной трещиностойкостью и термостойкостью.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Неметаллические* тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.В. Бортническая и др. — М.: Металлургия, 1985. — 224 с.
2. *Серебрянников А.А., Кравченко В.А.* Термодинамика и кинетика восстановления металлов. — М.: Наука, 1977. — 232 с.
3. *Куликов И.С., Ростовцев С.Г., Григорьев Э.Н.* Физико-химические основы процессов восстановления окислов. — М.: Наука, 1978. — 132 с.
4. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Машиностроительная керамика. — СПб.: СПбГТУ, 1997. — 726 с.
5. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наукова думка, 1970. — 544 с.
6. *Семченко Г.Д., Дуников А.В., Опрышко И.Н., Старолат Е.Е., Тищенко С.В.* Теоретические основы синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей // Огнеупоры и техническая керамика. — № 10. — 1999. — С. 8—15.
7. *Семченко Г.Д.* Золь-гель процесс в технологии керамики. — Харьков: БИ, 1997. — 144 с.
8. *Семченко Г.Д.* Конструкционная керамика и огнеупоры. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. — 324 с.
9. *Семченко Г.Д.* Механохимическое инициирование синтеза SiC // Теория и практика измельчения и разделения, Ч. 2. — Одесса: ОГМА, 1995. — С. 3—7.
10. *Елютин В.П., Павлов Н.А., Манутин А.Б., Челюков В.С.* Взаимодействие кремнезема с графитом при высоких температурах // Сб. трудов МХТИ «Высокотемпературные материалы». — М.: Металлургия, 1968. — С. 196—208.
11. *Семченко Г.Д.* Низкотемпературный синтез SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. Механизм фазообразования в массах системы  $Al_2O_3-SiC-Si$ —пек—ЭТС- $H_3BO_4$  при производстве корундографитовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 7. — С. 10—17.
12. *Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Опрышко И. Н., Дуников А.В.* Стойкие корундографитовые материалы для металлургии // Новые огнеупоры. — 2002. — № 8. — С. 35—37.
13. *Борисенко О.Н., Семченко Г.Д., Чиркина М.А., Гасимова И.В.* Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 52—55.
14. *Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Дьяконенко Н.Л.* Синтез нитевидных кристаллов  $SiC-Si_3N_4$  из золь-гель композиций // Стекло и керамика. — 1997. — № 6. — С. 16—18.
15. *Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Слепченко О.Н., Анголенко Л.А.* Защита графита и графитсодержащих материалов от окисления // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 25—32.
16. *Ходаков Г.С.* О кинетике тонкого измельчения кварца // ДАН АН СССР. — 1960. — Т. 134. — № 3. — С. 574.
17. *Современные проблемы физической химии поверхности порошков* / Под ред. А.В. Ржанова и С.М. Репинского. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 95.
18. *Семченко Г.Д., Шмыгарев Ю.М., Старолат Е.Е., Калинин В.В., Дьяконенко Н.Л.* Изучение трещиностойкости нитридкремниевой керамики, изготовленной методом вибролитья самоотвердеющих масс // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 12. — С. 9—15.
19. *Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Анголенко Л.А.* Часть 2. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 3. Фазообразование при горячем прессовании модифицированных порошков карбида кремния и их смесей со спекающими добавками, структура и свойства материалов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 16—24.